

S. 1 – 50. **3.** Beck F. Galvanostatic cycling of graphite intercalation electrodes with anions in aqueous acids / Beck F., Krohn H., Kaiser W. // J. Appl. Electrochem. – 1982. – V. 12. – № 5. – P. 505 – 515. **4.** Beck F. Reversible electrochemical intercalation of anions in graphite electrodes / F. Beck, H. Krohn // J. Electrochem. Society. – 1983. – P. 574 – 594. **5.** Забудьков С. Л. Катодные и анодные процессы при электрохимическом окислении дисперсного графита в нитратсодержащих электролитах. Автореф. дис. канд. хим. наук / Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 2006. – 17 с. **6.** Шорникова О. Н. Интеркалирование графита в системах графит – H_2SO_4 – R (R – H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) / О. Н. Шорникова, Н. Е. Сорокина, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев // Неорганические материалы. – М. : МАИК „Наука интерпериодика”, 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 162 – 169. **7.** Noel M. Electrochemistry of graphite intercalation compounds / M. Noel, R. Santhanam // Journal of Power Sources. – 1998. – P. 53 – 65. **8.** Трифонов А. И. Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита с серной кислотой: Автореф. дис. канд. тех. наук / Технологический институт СГТУ. – Саратов, 2004. – 21 с. **9.** Тевтуль Я. Ю. Електрохімічні параметри інтеркаляції графітових електродів / [Я. Ю. Тевтуль, Т. В. Філіпчук, Б. І. Марковський, І. В. Синчук] // УХЖ. – К. : ІЗНХ, 2003. – Т. 69. – № 8. – С. 110 – 113. **10.** Дядин Ю. А. Графит и его соединения включения / Ю. А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. – К.: КЭКЦ, 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43 – 49. **11.** Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинзон, Р. Стокс. – М. : Изд. иностранной литературы, 1963. – 451 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620. 197. 3

С.В. ФРОЛЕНКОВА, М.І. ДОНЧЕНКО, докт. техн. наук,
О.Г. СРІБНА, канд. техн. наук, **Р.М. РЕДЬКО**

ГАЛЬМУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ В СЛАБОКИСЛИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ ШЛЯХОМ ХІМІЧНОЇ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено електрохімічну поведінку сталі в слабо кислих нітратних розчинах, що містять добавки оксоаніонів. Показано, що методом хімічної пасивації під дією оксоаніонів можна досягти ефективного захисту сталі від корозії. Суміш броматів та молібдатів у нітратних розчинах практично повністю захищає сталь від корозії.

The electrochemical behaviour of mild steel in weak-acid solution with oxoanion additives has been investigated. It was shown, that effective corrosion protection of steel is achieved by chemical passivation under oxoanion's action. Introduction of bromates and molybdates mix into nitrate solution results in total corrosion protection of steel.

Вступ. Захист сталі від корозії в кислих розчинах можливо реалізувати, використовуючи органічні інгібітори. Але в нітратних розчинах такі інгібітори є нестабільними, що пов'язано із специфікою механізму їхньої захисної дії.

Більш ефективним способом захисту сталі є пасивація, яка дозволяє зменшувати швидкість корозії на декілька порядків. Останнім часом в якості пасиваторів сталі в нейтральних розчинах пропонують використовувати молібдати взамін хромат- та нітрит-іонів, які є екологічно небезпечними і здатні викликати пітинг [1, 2]. В кислих розчинах пасивація сталі молібдатами є проблематичною із-за їх недостатньої окислювальної здатності [3].

Азотнокислі розчини є найагресивнішими відносно маловуглецевої або малолегованої сталі; в той же час окислювальні властивості NO_3^- -іонів у певних умовах можуть сприяти пасивації сталі.

Мета даної роботи – дослідження пасивуючої дії оксоаніонів та можливість їх використання для захисту маловуглецевої сталі від корозії в слабокислих нітратних розчинах.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження була корозія сталі марки 08кп в нітратних розчинах без та з добавками оксоаніонів. Кислотність розчинів корегували нітратною кислотою до $\text{pH } 1 \div 2$. Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Включення хімічних елементів в пасивну плівку визначали мікрорентгенівським аналізом за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-103.

Результати експериментів та їх обговорення. Реалізація хімічної пасивації сталі в нітратних розчинах ускладнена внаслідок високої швидкості її корозії, яка перебігає з деполяризуючою дією нітрат-іонів.

З іншого боку саме реакція відновлення нітрат-іонів може сприяти виконанню обов'язкової умови самопасивації металів: при введенні додаткових окиснювачів швидкість катодної реакції деполяризації може перевищити анодний критичний струм пасивації сталі.

В роботі [4] було показано, що в слабо мінералізованій воді ($\text{pH } 7,6 \div 8,0$) серед оксоаніонів з однаковою мольною концентрацією найсильніші пасивуючі властивості мають оксогалогеніди – бромати, йодати. Саме такі оксоаніони вибрані в даній роботі як можливі пасиватори маловуглецевої сталі в нітратних розчинах.

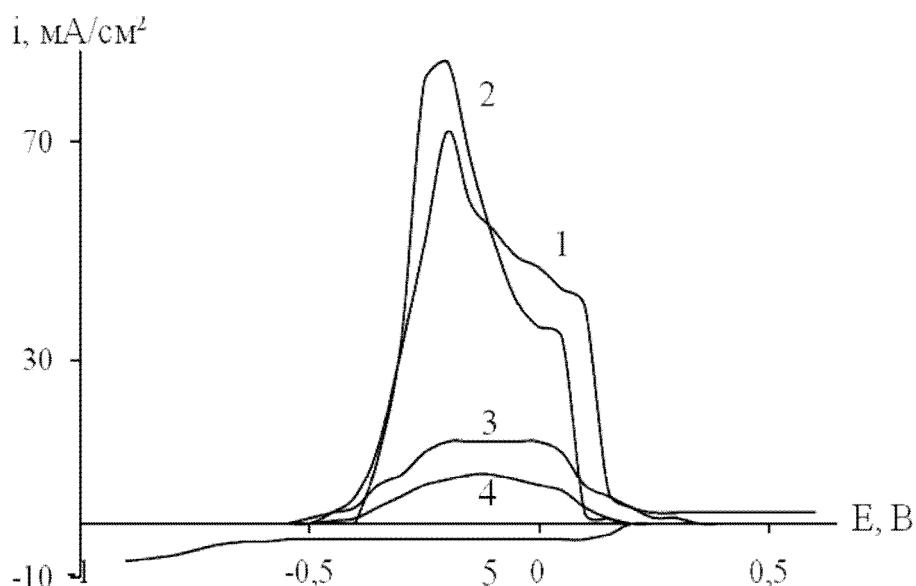
Співставлення стаціонарного потенціалу сталі в розчинах без добавок ($E \approx -0,5\text{В}$) з анодною кривою (рис. 1) свідчить про те, що корозія відбувається в активному стані. Анодні струми на поляризаційній кривій (рис. 1) являють собою алгебраїчну суму струмів розчинення сталі і катодного відновлення нітрат-іонів. Вклад катодного процесу, визначений як різниця масових та струмових показників розчинення сталі, досягає $20 \div 25 \%$.

Введення в нітратний розчин добавки бромату калію в концентрації, меншій за певне критичне значення ($C_{\text{п}}$), практично не впливає на потенціал повної пасивації сталі $E_{\text{пп}}$, але зменшує струм розчинення сталі в активному стані і критичний струм пасивації $i_{\text{кр}}$.

Слід відзначити, що реальне гальмування анодного розчинення сталі, визначене масометричним методом, є помітно меншим, ніж відображене на поляризаційних кривих (рис. 1).

Це пояснюється збільшенням долі катодного процесу за рахунок відновлення бромату, яке було підтверджено катодними поляризаційними кривими на платині.

При підвищенні концентрації бромату до $C_{\text{КВrO}_3} \geq C_{\text{п}}$, безструмовий потенціал різко зміщується в позитивний бік (рис. 2), сталь самовільно пасивується.



Концентрація KBrO_3 , г/дм^3 : 1,2 – 0; 3 – 0,8; 4 – 1,0 (прямий і зворотний хід); 5 – 4,0

Рис. 1. Анодні поляризаційні криві сталі в розчині $0,5\text{M NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ до pH 1 (1) та 1,7 ($2 \div 5$) з добавкою бромату калію

Область «активного» розчинення на анодних поляризаційних кривих відсутня (рис. 1). Пасивний стан сталі в таких розчинах зберігається і втрата маси зразка відсутня навіть при примусовому зміщенні потенціалу до від'ємних значень. На зворотному ході поляризаційної кривої реєструється катодний струм, який обумовлений протіканням реакції відновлення іонів BrO_3^- [3] та компонентів фону. Аналогічний вплив мають добавки йодатів.

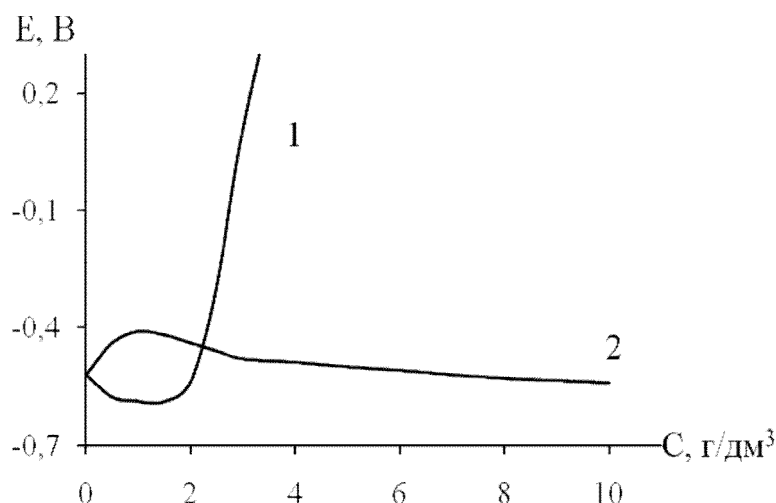


Рис. 2. Вплив концентрації добавок KBrO_3 (1) та Na_2MoO_4 (2) на стаціонарний потенціал сталі у розчині $0,5 \text{ M NaNO}_3$ при $\text{pH } 1,3$

Як анодна, так і хімічна пасивні плівки не руйнуються і в області позитивних потенціалів аж до потенціалу виділення кисню. Відсутність пробою плівки і пітингоутворення, які можуть виникати під впливом іонів бромату [4], пов'язано в даних розчинах з пасивуючою дією нітрат-іонів.

Таким чином, введення в нітратний розчин добавки бромату калію спричиняє самовільний перехід сталі в пасивний стан без використання зовнішньої поляризації внаслідок зменшення величини $i_{\text{кр}}$ та прискорення катодної реакції деполіаризації корозійного процесу. Стійкий пасивний стан сталі та відсутність пітингоутворення дають підстави застосовувати бромати як індивідуальну добавку, що здатна забезпечити надійний захист від корозії маловуглецевої сталі у слабо кислих нітратних розчинах. Дійсно, як видно з таблиці, при концентрації бромату $C_{\text{KBrO}_3} \geq C_{\text{п}}$ ступінь захисту сталі від корозії досягає 99 %. Критична пасивуюча концентрація бромату суттєво залежить від попередньої обробки зразка та від pH розчину. З підкисленням розчину величина $C_{\text{п}}$ збільшується: так, величинам $\text{pH } 2; 1,7; 1,6; 1,3; 1,0$ відповідають $C_{\text{п}}: 1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,0$. Якщо $C_{\text{KBrO}_3} < C_{\text{п}}$, то добавка стимулює корозію сталі в активному стані як додатковий деполіаризатор (таблиця).

Таблиця

Параметри корозії сталі у розчині 0,5М NaNO₃ (pH 1,7) з добавками окиснювачів

№ п/п	Концентрація добавки, (г/дм ³)	Тривалість досліду, год	i, мА/см ²	γ	Z, %
1	—	0,083	5,2	—	—
2	—	24	0,123	—	—
3	—	120	$9,9 \cdot 10^{-2}$	—	—
4	KBrO ₃ 1,0	24	0,291	0,43	—
5	KBrO ₃ 1,5	24	$2,25 \cdot 10^{-3}$	45,35	97,79
6	KBrO ₃ 2,0	168	$1,34 \cdot 10^{-3}$	91,93	98,91
7	KBrO ₃ 4,0	120	$9,9 \cdot 10^{-4}$	100,00	99,00
8	Na ₂ MoO ₄ 1,0	0,083	4,6	1,13	11,50
9	Na ₂ MoO ₄ 3,0	0,083	1,4	3,71	73,05
10	Na ₂ MoO ₄ 10,0	0,083	5,2	1,00	—
11	KBrO ₃ 3,0 Na ₂ MoO ₄ 4,0	120	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3666,7	99,97

На відміну від бромату, оксометалати, зокрема молібдати, в деякій мірі проявляють інгібуючу дію навіть в активному стані сталі, що звичайно пов'язують з їхньою адсорбцією. Підвищення концентрації молібдату натрію аж до 40 г/дм³ (рис. 2) не спричиняє хімічної пасивації сталі.

Масометричні виміри в розчині з добавкою 3 г/дм³ молібдату при $E = \text{const}$ в області активного стану сталі свідчать, що анодний вихід за струмом заліза наближається до 100 %. Тобто молібдат практично не відновлюється сам і гальмує катодне відновлення іонів нітрату. Судячи з анодних поляризаційних кривих (рис. 3), молібдат інгібує також анодний процес та істотно зміщує потенціал повної пасивації в негативний бік, розширюючи інтервал потенціалів пасивного стану сталі.

На зворотному ході анодної кривої спостерігається затримка потенціалу активації сталі ще приблизно на 100 мВ, що свідчить про пасивуючу післядію молібдату. Для оксогалогенідів таке явище не характерне: в присутності бромату прямий та зворотний ходи анодної кривої повністю співпадають, потенціал активації залишається тим же, що і в розчині без добавок. Це свідчить про те, що анодна пасивна плівка на сталі стабільніша у присутності молібдату, ніж бромату, що може бути пов'язано з включенням сполук молібдену в склад пасивної плівки і модифікацією її. Включення молібдену в захисну плівку підтвердили результати мікрорентгенівського

аналізу: виявлено, що пасивна плівка містить до 8 % (вагових) молібдену, тоді як включення броду або йоду майже не відчутне.

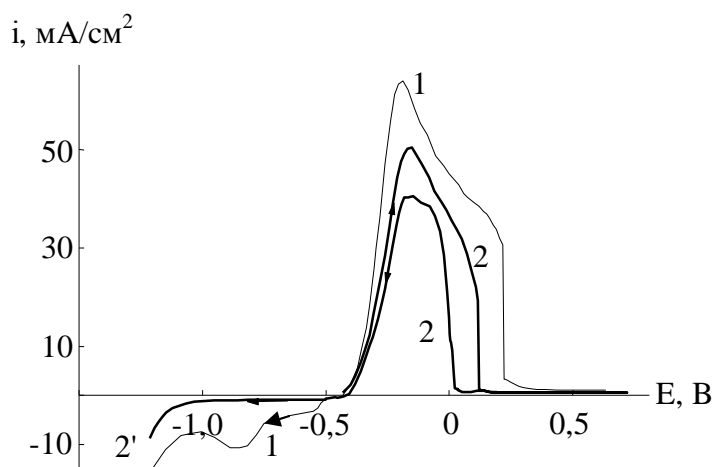


Рис. 3. Прямий(1, 2) та зворотний(1',2') хід поляризаційних кривих сталі у 0,5М нітратному розчині без добавок (1,1') та з добавкою 3 г/дм³ Na₂MoO₄ (2, 2') при рН 1,7

Для поєднання пасивуючої та стабілізуючої дії оксоаніонів в нітратні розчини вводили суміші броматів і молібдатів. При цьому проявляється синергізм дії компонентів суміші і корозія сталі практично повністю припиняється (таблиця).

Висновки. Захист сталі від корозії в слабо кислих нітратних розчинах може бути досягнутий методом хімічної пасивації за допомогою оксоаніонів. Роль пасиваторів виконують оксогалогеніди (бромати, йодати), які прискорюють катодну та гальмують анодну спряжені реакції корозійного процесу. Стабілізація пасивних плівок відбувається під дією оксометалатів, зокрема молібдатів, які включаються в плівку та модифікують її.

Література: 1. Juricskay P. V. Inhibitive films formed on steel and the effect of hypochlorite treatment / P. V. Juricskay, L. F. Williams // International Corrosion Congress. – Proc.13th, Paper 326/1. – Paper 326/9. 2. Cheng Y. F. Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel / Y. F. Cheng // Electrochimica Acta. – 1999. – V. 44, № 17. – P. 2947 – 2957. 3. Донченко М. І. Електрохімічне відновлення іонів молібдату при формуванні захисних конверсійних покриттів на сталі / [М. І. Донченко, О. Г. Срібна, С. В. Бурдюк, С. В. Фроленкова] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів. – 2008, Спец. вип. № 7. – С. 587 – 592. 4. Фроленкова С. В. Вплив оксоаніонів на анодну і хімічну пасивацію сталі в слабо мінералізованій воді / С. В. Фроленкова, М. І. Донченко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008, № 6. – С. 119 – 127.

Надійшла до редколегії 25.04.09